

SEA JP10231473/PN

L29 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1998-525612 [45] WPIDS

DNN N1998-410670 DNC C1998-158189

TI Abrasive for chemical and mechanical polishing of semiconductor device -
consists of water and fine organic particle.

DC L03 P61 U11

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP 10231473 A 19980902 (199845)* 6p <--

ADT JP 10231473 A JP 1997-33765 19970218

PRAI JP 1997-33765 19970218

AN 1998-525612 [45] WPIDS

AB JP 10231473 A UPAB: 19981111

The abrasive consists of water and fine organic particle. The composition
polishes the surface of without damaging an insulating film with metal
wiring.

ADVANTAGE - Prevents generation of scratch. Polishes uniformly
without producing step.

Dwg.1/1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231473

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 9 K 3/14
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304

識別記号
5 5 0
3 2 1

F I
C 0 9 K 3/14
B 2 4 B 37/00
H 0 1 L 21/304

5 5 0 C
H
3 2 1 P

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-33765
(22) 出願日 平成9年(1997) 2月18日

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 浅見 啓一
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 土井 清人
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
(72) 発明者 前浜 充宏
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内

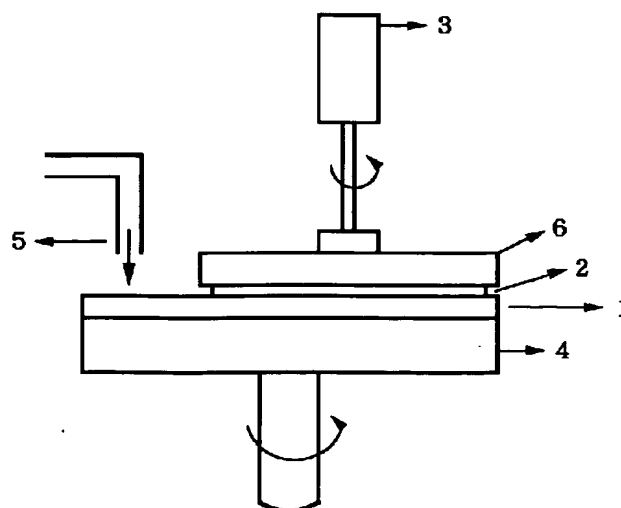
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨材及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 絶縁膜の表面、或いは金属配線を有する絶縁膜の表面を傷つける事なく、平坦に研磨する。

【解決手段】 水と有機微粒子からなる研磨材及び該研磨材を用いる研磨方法。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水と有機微粒子からなる事を特徴とする研磨材。

【請求項2】 水と有機微粒子からなる事を特徴とする絶縁膜表面の研磨材。

【請求項3】 有機微粒子がアクリルエマルション樹脂である請求項1または2記載の研磨材。

【請求項4】 有機微粒子が不飽和ポリエステル樹脂である請求項1または2記載の研磨材。

【請求項5】 有機微粒子の平均粒子径が0.01～3.0 μ mである請求項1～4項のいずれか1項に記載の研磨材。

【請求項6】 有機微粒子がドーナツ状の扁平粒子、金平糖状多孔質粒子、中空粒子、粉碎後の不定形粒子等である4または5記載の研磨材。

【請求項7】 請求項1記載の研磨材を用いる研磨方法。

【請求項8】 請求項1記載の研磨材を用い、絶縁膜表面を平坦にする研磨方法。

【請求項9】 請求項1記載の研磨材を用い、金属配線層を有する絶縁膜表面を平坦にする研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、絶縁膜表面、或いはそれにタングステン、アルミニウム、銅等の金属配線を含む絶縁膜表面を傷つける事なく平坦化できる研磨材及び研磨方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】絶縁膜の表面を平坦化する技術として、CMP (Chemical and Mechanical Polishing) が注目されている。この研磨方法を用いて半導体デバイス等の表面平坦化の検討が行われている。半導体デバイスの製造は現在0.5 μ mが最小加工寸法であるが、将来的には0.25 μ mが用いられ、更に小さくなる事が予想される。それに対応しステップの高性能化が進み、DOF (Depth of Focus: 焦点深度) が浅くなるため、デバイス表面に段差が生じると十分な解像度が得られなくなる。また、平坦化はデバイスの歩留りの向上もある。この為、被研磨面の平坦化が重要な課題となっている。従来から用いられている研磨材料は無機系の粒子である。例えばシリコン酸化物粒子であるが、これをスラリー状にしたもので研磨を行った場合、被研磨表面である絶縁膜にスクラッチと呼ばれる傷が発生するという問題点がある。

【0003】このスクラッチの問題を解決する為に、研磨材料の開発が近年行われている。例えば、コロイダルシリカと研磨促進剤としてヒドラジン化合物の混合物を用いた研磨材料 (特開平7-228863号公報)、酸化セリウムを用いた研磨材料 (特開平8-134435

号公報)、SiO₂、酸化アルミニウムもしくはコロイダルシリカの少なくとも1種以上と酸化セリウムを含む研磨材料 (特開平8-148455号公報) 等がある。

【0004】一方、高密度化による配線の微細化、多層化も進んでおり、絶縁膜に金属配線を含む表面の平坦化も必要となっている。特に多層化が進むと1層目の凹凸が2層目以降の平坦化に影響を与え、配線パターンの微細化やその表面の平坦化に大きな問題が生じる。また、被研磨面は金属配線部と絶縁膜部といった2つの異なる物質が存在する為、絶縁膜のみを平坦化する以上に困難が伴う。これらの研磨に使用可能な研磨用組成物についても開発がなされている。例えば、シリコン酸化物と表面処理剤としてアミノ化合物を用いた研磨材料 (特開平8-45934号公報) がある。しかしながら、これらの研磨材料ではスクラッチの問題に関して、未だ実用上十分に満足できるものではない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、これらの問題点を解決するために鋭意検討した結果、有機微粒子が絶縁膜の表面、或いは金属配線を有する絶縁膜の表面を傷つける事なく、平坦に研磨できる性能を有する研磨材料である事を見出し、本発明をなすに至った。

【0006】即ち、水と有機微粒子からなる事を特徴とする研磨材またはこれらの研磨材を用いる研磨方法に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明における有機微粒子とは、例えばアクリルエマルション樹脂、不飽和ポリエステル樹脂やその粉砕品等が挙げられる。これらは、一般的な乳化重合法、懸濁重合法で得る事ができる。即ち、乳化重合法は乳化剤及び重合開始剤を少量添加し、適量の水中へ後記の単量体、連鎖移動剤、架橋し得る官能性単量体を滴下して、該アクリル単量体を乳化重合させる。また、懸濁重合法はモノマー分散剤を少量添加された適量の水中へ後記の単量体、或いは重合体、或いは単量体と重合体の混合物と開始剤を滴下し、強撹拌下、懸濁重合させて得られる。

【0008】有機微粒子に用いられるアクリルエマルション樹脂に用いられる単量体としては、ラジカル重合性を有するエチレン系不飽和単量体である。その例としては、アクリル系単量体、ビニル芳香族単量体、エチレン系不飽和単量体、架橋性単量体等である。

【0009】アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-i-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸シクロヘキ

(3)

シル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。

【0010】また、ビニル芳香族単量体としては、例えばスチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。その他の使用するエチレン系不飽和単量体としては、例えばアクリロニトリル、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

【0011】また、架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸エチレングリコール、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を1分子中に2つ以上有する単量体を使用する事ができる。なお、上記の(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタアクリル酸を意味する。

【0012】一般的な乳化重合を行う場合の乳化剤としては、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、脂肪族カルボン酸塩、非イオン性界面活性剤の硫酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤或いはポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルフェニルエーテル型、アルキルエーテル型等のノニオン性界面活性剤が1種または2種以上用いられる。

【0013】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物類、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2,4ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物類等を用いる事ができる。又、必要に応じ還元剤と組み合わせて、レッドックス系開始剤として使用する事もできる。

【0014】連鎖移動剤としては、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール、スチレン化フェノール等のフェノール系化合物、アリルアルコール等のアリル化合物、ジクロロメタン、ジブロモメタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素化合物等が挙げられる。

【0015】一方、懸濁重合に用いられる単量体としては、ラジカル重合性を有するエチレン系不飽和単量体である。その例としては、アクリル系単量体、ビニル芳香族単量体、エチレン系不飽和単量体、架橋性単量体等である。アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-i-ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチル

ヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸、クロトン酸等が挙げられる。また、ビニル芳香族単量体としては、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

【0016】その他の用いるエチレン系不飽和単量体としては、アクリロニトリル、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。また、架橋性単量体としては、ジビニルベンゼン、(メタ)アクリル酸エチレングリコール、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の重合性不飽和結合を1分子中に2つ以上有する単量体を使用する事ができる。なお、上記の(メタ)アクリル酸は、アクリル酸及びメタアクリル酸を意味する。

【0017】懸濁重合に用いられる重合体としては、不飽和ポリエステルがあり、これには不飽和二塩基酸とグリコール化合物が用いられる。不飽和二塩基酸としては、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、塩化マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、モノクロルフタル酸、ジクロルフタル酸、トリクロルフタル酸、ヘット酸、テトラクロル無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、アジピン酸、コハク酸、セバチン酸、グルタル酸、ピメリン酸等が挙げられる。

【0018】また、グリコール化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1,3ブチレングリコール、2,3ブチレングリコール、1,4ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、ビスフェノールAジオキシエチルエーテル付加物、ビスフェノールAジオキシプロピルエーテル付加物、水添ビスフェノールA、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、トリメチロールプロパン、グリセリン等が挙げられる。

【0019】また、単量体と重合体の混合物の原料としては、懸濁重合に用いられる単量体、懸濁重合に用いられる重合体を用いることができる。また、必要に応じてナフテン酸コバルト、N、N'-ジメチルアニリン、オクテン酸コバルト等を硬化促進剤として使用する事もできる。

【0020】懸濁重合に用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド等の有機過酸化物類、アゾ

(4)

ビスイソブチロニトリル、アゾビス（2，4ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物類等を用いる事ができる。又、必要に応じ還元剤と組み合わせて、レドックス系開始剤として使用する事もできる。

【0021】分散安定剤としては、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ポリアクリル酸ソーダ等の水溶性高分子物質、酸化マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機塩、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の界面活性剤が1種または2種以上用いられる。

【0022】本発明の研磨用組成物である有機微粒子の平均粒子径は、0.01～3.0 μ mが好ましく、更には0.03～1.0 μ mが好適である。また、粒子の形状については、真球粒子に限るものではない。例えば、ドーナツ状の扁平粒子、金平糖状多孔質粒子、中空粒子、粉碎後の不定形粒子等も用いることができる又、研磨材中の有機微粒子の濃度は3～60重量%が好ましく、更に好ましくは10～30重量%が好適である。また、本発明で言う絶縁膜は、主にSiO₂酸化膜であるが、リン・ケイ酸塩ガラス、ホウ酸・リン・ケイ酸塩ガラス等の酸化絶縁膜にも適用できる。

【0023】本発明の研磨は図1を一例として通常下記の方法で行う。被研磨物2を試料台6に固定する。研磨パッド1は研磨プレート4上に固定し、被研磨物2と研磨パッド1が互に向かい合うように配置する。研磨材5（スラリー）を研磨パッド1上に供給し、両支持台を回転させる。なお、研磨は上側の加圧シリンダー3で加圧しながら行う。

【0024】

【実施例】本発明の実施例を詳細に説明するが本発明はこれに限るものではない。尚、以下に示す部及び%は、特記しない限り重量部及び重量%を表す。

実施例1

攪拌機、温度計、還流コンデンサー付きのセパラブルフラスコに水250部、ラウリル硫酸ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下、窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2部を添加し、溶解後スチレン4部、アクリル酸0.04部、ジビニルベンゼン0.02部の混合モノマーを仕込み3時間反応させた。反応終了後引き続き、予め水200部、ラウリル酸ナトリウム1.5部にスチレン297部、アクリル酸3部、ジビニルベンゼン12部を攪拌下に添加し作製しておいた単量体混合の乳化液を攪拌槽に4時間かけて連続的に添加し反応を行い、添加終了後更に4時間の熟成を行った。得られたエマルジョンを冷却し、8%アンモニア水で中和し、pHを7に調製した。得られたエマルジョンは不揮発分41.3%、粘度10cps/25℃（BM型粘度計No.1ローター、60rpm）であった。また得られた平均粒子径

は、走査型電子顕微鏡で観察した結果0.1 μ mの球状の粒子であった。得られたエマルジョンを不揮発分20%に調整し研磨した。結果を表1に示す。

【0025】実施例2

攪拌機、温度計、還流コンデンサー付きのセパラブルフラスコに水250部、ラウリル硫酸ナトリウム0.2部を仕込み、攪拌下、窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2部を添加し、溶解後スチレン4部、アクリル酸0.04部、ジビニルベンゼン0.02部の混合モノマーを仕込み3時間反応させた。反応終了後引き続き、予め水200部、ラウリル酸ナトリウム1.5部にメタクリル酸メチル297部、アクリル酸3部、ジビニルベンゼン12部を攪拌下に添加し作製しておいた単量体混合の乳化液を攪拌槽に4時間かけて連続的に添加し反応を行い、添加終了後更に4時間の熟成を行った。得られたエマルジョンを冷却し、8%アンモニア水で中和し、pHを7に調製した。得られたエマルジョンは不揮発分41.1%、粘度10cps/25℃（BM型粘度計No.1ローター、60rpm）であった。また得られた平均粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察した結果0.1 μ mの球状の粒子であった。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0026】実施例3

イソフタル酸25部、無水マレイン酸30部とプロピレングリコール26部、エチレングリコール9部の割合で混合し、これを窒素雰囲気下、180～210℃の温度でエステル化反応を行い不飽和ポリエステルAを得た。次いで、この不飽和ポリエステルA100部をスチレン50部に溶解させ、更にアゾイソブチルニトリル1.5部を混合した。この混合液を、水450部にポリビニルアルコール1.5部が溶解した水溶液に、強攪拌下滴下し液滴を分散させ、70℃で2時間、次いで80℃で3時間重合を行った。得られた粒子は乾燥させた後、サイクロンにて分級し、平均粒子径が2 μ m以下の球状の粒子を得た。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0027】実施例4

重合例3で得られた不飽和ポリエステルA100部をメタクリル酸メチル50部に溶解させ、更にアゾイソブチルニトリル1.5部を混合した。この混合液を、水450部にポリビニルアルコール1.5部が溶解した水溶液に、強攪拌下滴下し液滴を分散させ、70℃で2時間、次いで80℃で3時間重合を行った。得られた粒子は乾燥させた後、サイクロンにて分級し、平均粒子径が2 μ mの球状の粒子を得た。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0028】実施例5

実施例1のラウリル硫酸ナトリウム0.2部を2部に変更して行った。平均粒子径は、0.01 μ mの球状の粒

(5)

子であった。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0029】実施例6

攪拌機、温度計、還流コンデンサー付きのセパラブルフラスコに水250部、実施例1で得られたエマルジョンを10部仕込み、攪拌下、窒素置換しながら70℃まで昇温した。内温を70℃に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム2部を添加し、予め水200部、ラウリル酸ナトリウム1.5部にスチレン297部、アクリル酸3部、ジビニルベンゼン12部を攪拌下に添加し作製しておいた単量体混合の乳化液を攪拌槽に4時間かけて連続的に添加し反応を行い、添加終了後更に4時間の熟成を行った。得られたエマルジョンを冷却し、8%アンモニア水で中和し、pHを7に調製した。得られたエマルジョンは不揮発分40.7%、粘度10cps/25℃(BM型粘度計No.1ローター、60rpm)であった。また得られた平均粒子径は、走査型電子顕微鏡で観察した結果1.0μmの球状の粒子であった。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0030】実施例7

実施例1で得られたエマルジョン10部を3部に変更した以外は、実施例6と同様に行った。平均粒子径は、3.0μmの球状の粒子であった。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0031】実施例8

重合例3で得られた粒子をジェットミルで粉碎したものであり、粒子表面は凹凸に富み、不定形であった。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0032】実施例9

スチレンを主成分とした有機微粒子(三井東圧化学(株)製、商品名ミューティクルPP110C)で、粒子形状は金平糖状多孔質粒子のものをを用いた。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0033】実施例10

10 スチレンを主成分とした有機微粒子(三井東圧化学(株)製、商品名ミューティクルPP240D)で、粒子形状はドーナツ状偏平粒子のものをを用いた。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0034】実施例11

スチレンを主成分とした有機微粒子(ロームーハース社製、商品名ローペークOP62)で、粒子形状は中空粒子のものをを用いた。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0035】比較例1～3

20 研磨材として、一般市販のコロイダルシリカ、ヒューカムDシリカ及び酸化セリウムを用いた。研磨は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	絶縁膜表面の研磨		金属配線を有する絶縁膜表面の研磨	
	研磨速度 (μ/min)	表面欠陥	研磨速度 (μ/min)	表面欠陥
実施例1	0.42	なし	0.35	なし
実施例2	0.39	なし	0.34	なし
実施例3	0.41	なし	0.37	なし
実施例4	0.40	なし	0.37	なし
実施例5	0.29	なし	0.25	なし
実施例6	0.43	なし	0.35	なし
実施例7	0.45	殆どなし	0.39	殆どなし
実施例8	0.45	なし	0.42	なし
実施例9	0.41	なし	0.36	なし
実施例10	0.43	なし	0.38	なし
実施例11	0.35	なし	0.34	なし
比較例1	0.42	発生	0.32	発生
比較例2	0.45	発生	0.38	発生
比較例3	0.41	発生	0.36	発生

【0037】なお、表1中の研磨結果の評価は下記のように表示した。

研磨速度(μ/min)：中心を含む任意の点、5点の研磨量の平均から求めた。

(6)

表面欠陥：被研磨面の表面を顕微鏡で観察した。
 なし：表面に傷が全く形成していない
 殆どなし：表面に傷が形成していない
 発生：表面に傷が形成している

【0038】絶縁膜表面研磨は下記条件で行った。

<研磨条件>

研磨圧力 : 150 g/cm^2
 回転数 : 100 rpm
 研磨パッド : 不織布タイプ
 研磨時間 : 10 min
 研磨液循環量 : 100 ml/min
 研磨液濃度 : 20重量%
 基板 : シリコン酸化膜

【0039】金属配線を有する絶縁膜表面研磨は下記条件で行った。

<研磨条件>

研磨圧力 : 200 g/cm^2
 回転数 : 100 rpm
 研磨パッド : 不織布タイプ
 研磨時間 : 20 min

研磨液循環量 : 100 ml/min

研磨液濃度 : 20重量%

金属配線 : タングステン

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、水と有機微粒子から成る研磨材を用い絶縁膜表面を研磨すると、表面での欠損、スクラッチの発生は確認されなかった。また、金属配線を含む絶縁膜においても段差を生じる事なく平坦に研磨でき、配線にも欠陥は確認されなかった。

10 【0041】

【図面の簡単な説明】

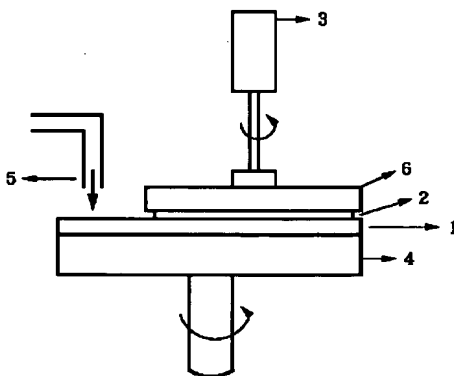
【図1】 研磨装置の概略断面図

【符号の説明】

- 1 研磨パッド
- 2 被研磨物
- 3 加圧シリンダー
- 4 研磨プレート
- 5 研磨材
- 6 試料台

20

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 在塚 眞

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三 40

井東圧化学株式会社内